

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **54-047883**

(43)Date of publication of application : **14.04.1979**

(51)Int.CI.

C09K 11/28

// **G01T 1/11**

(21)Application number : **52-114082**

(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD**

(22)Date of filing :

22.09.1977

(72)Inventor :

**TAKENAGA MUTSUO
YAMAMOTO OSAMU
YAMASHITA TADAOKI**

(54) THERMOLUMINESCENCE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material with good radiation sensitivity thermoluminescence emission spectrum of which is in a near ultravioletWgreen region, by adding Cu as an activator to a base material consisting of Li₂O and B₂O₃.

CONSTITUTION: Li₂O. 2B₂O₃, a small amt. of B₂O₃ or H₂BO₃, and a small amt. of Cu powder, CuO or CuCl₂ are melted in a platinum crucible at around 950°C for 5W100min to obtain a thermoluminescence material contg. 0.002W1% of Cu as an activator to Li₂O. (B₂O₃)_x (2<x≤3). This material is more than four times as high as conventional Li₂O.2B₂O₃: Mn in radiation sensitivity and can attain 10 mR as radiation detecting sensitivity limit, exceeding the sensitivity limit of a conventional film badge

⑫公開特許公報(A)

昭54-47883

⑬Int. Cl.²
C 09 K 11/28 //
G 01 T 1/11

識別記号 ⑭日本分類
13(9) C 114.4
111 J 14

厅内整理番号
7003-4H
7156-2G

⑮公開 昭和54年(1979)4月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯熱ルミネッセンス材料

⑰特 願 昭52-114082

⑱出 願 昭52(1977)9月22日

⑲發明者 竹永睦生

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

同 山本理

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑳發明者 山下忠興

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

㉑出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉒代理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

熱ルミネッセンス材料

2、特許請求の範囲

- (1) 酸化リチウム(Li_2O)と酸化ほう素(B_2O_3)からなる母材料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ ($2 < x \leq 3$)IC、活性化剤として少なくとも銅(Cu)を添加してなる熱ルミネッセンス材料。
- (2) 特許請求の範囲第1項記載の熱ルミネッセンス材料において、酸化リチウム(Li_2O)と酸化ほう素(B_2O_3)からなる母材料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ ($2 < x \leq 3$)IC、活性化剤として0.002~1.0wt%の銅(Cu)を添加してなる熱ルミネッセンス材料。
- (3) 特許請求の範囲第1項記載の熱ルミネッセンス材料において、酸化リチウム(Li_2O)と酸化ほう素(B_2O_3)からなる母材料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ ($2 < x \leq 3$)IC、活性化剤として銅(Cu)及び銀(Ag)を添加してなる熱ルミネッセンス材料。
- (4) 特許請求の範囲第3項記載の熱ルミネッセンス材料において、酸化リチウム(Li_2O)と酸化ほう

う素(B_2O_3)からなる母材料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ ($2 < x \leq 3$)IC、活性化剤として0.002~1.0wt%の銅(Cu)と銀(Ag)を添加してなる熱ルミネッセンス材料。

3、発明の詳細な説明

本発明は熱ルミネッセンス材料に関し、熱ルミネッセンス発光スペクトルが近紫外~緑色領域(300~600mμ)にあり、かつ放射線感度の良好な熱ルミネッセンス材料を提供するものである。

熱ルミネッセンス線量計(TLD)は人体等の生体組織の受けた放射線吸収線量を測定するための装置であり、このTLDに使用する熱ルミネッセンス材料(TLD螢光体)としては、その実効原子番号 Z_E が生体のそれ($Z_E = 7.4$)に近いものが望まれる。 Z_E が生体に最も近い物質としては $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($Z_E = 7.26$)があり、この物質をベースとしたTLD螢光体として $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$ 及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ag}$ が知られている。しかし、この両者の熱ルミネッセンスの発光は近紫外~緑色領域(300~600mμ)になく、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$ では約600mμで、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ag}$ では約

$290\text{m}\mu$ であり、一般の光電子増倍管の分光感度曲線のピーク ($300\sim500\text{m}\mu$) より低くおり、受光上の損失があった。また、これら両者の放射線感度は 5Omr 以上であり、低線量測定という点からは感度不足であった。

本発明は、このような欠点を改良した新しいTLD 融光体を提供するものである。

本発明の特徴は、酸化リチウム (Li_2O) と酸化ボウ素 (B_2O_3) からなる母材料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ ($2 < x \leq 3$) に活性化剤として少なくとも銅 (Cu) を添加する点にある。

これらの蛍光体を用い、放射線量を測定する方法を次に述べる。これらの蛍光体を粉末のまま、又は、耐熱性樹脂あるいはガラスによりフィルム状あるいはガラスアンプル状等に成型した素子を用い、これに放射線を照射して後、適当な方法により、約 350°C にまで加熱する。加熱するに従って、蛍光体は熱ルミネッセンスを発するが、これを光電子増倍管により受光し、その積算光電流を読み取る。この蛍光体の熱ルミネッセンス発光量は、後

5 ページ
残り、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ に比べ B_2O_3 の過剰な試料が得られる。

[実施例 1]

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末 5 部と B_2O_3 粉末 1 部と CuO を Cu/C について $0.1\text{wt}\%$ になる量を白金ルツボ中で上述の方法で溶融、再結晶を行う。このときのグロー曲線を第 1 図に示すが、 120°C と 210°C にピークがある。Cu 濃度を $0.002\text{wt}\%$, $0.05\text{wt}\%$, $0.2\text{wt}\%$, $1.0\text{wt}\%$ とした場合を同図に示す。いずれも 210°C のピークは低くなるが、線量計としては十分に使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第 2 図(A)に示す。主たる発光は、 $368\text{m}\mu$ であり、光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

[実施例 2]

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末 5 部と CuO を Cu/C について $0.02\text{wt}\%$ になる量と B_2O_3 粉末をそれぞれ 0.01f , 0.1f , 1f , 2f を添加し、実施例 1 と同様にして得られた結晶のグロー曲線を第 3 図に示す。 B_2O_3 を 1f 添加すると 210°C の感度が高くなっている。

述するように(第 8 図)被曝放射量によく比例するため、比例関係から線量を知ることができる。加熱する際に発する熱ルミネッセンス強度を時間又は温度に対してプロットした曲線をグロー曲線と呼称する。このグロー曲線は TLD 融光体の特性をよく表現するものであり、グロー曲線の高さからは感度が知られる。

次に、本発明にかかる TLD 融光体の製造方法を説明する。

ほう酸リチウム原料 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と無水ほう酸 B_2O_3 あるいはほう酸 H_2BO_3 の少量と銅及び銀の金属粉末あるいは酸化物すなわち $\text{CuO}, \text{Ag}_2\text{O}$ あるいは塩化物すなわち $\text{CuCl}_2, \text{AgCl}$ の少量を白金ルツボもしくは磁製ルツボ中で高周波誘導加熱炉、電気炉等で溶融する。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の融点は 917°C であり、溶融は 950°C 前後で 5~100 分間行う。これを室温まで急冷するとガラス状塊が得られる。ついで、 650°C 30 分の熱処理を行うと試料は再結晶して失透する。 B_2O_3 の融点は約 450°C であり、溶融時に一部蒸発するが約 50~70 %程度が

他の添加量の場合、感度は少し低下するが、いずれも線量計として使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第 2 図(B)に示す。主たる発光は $368\text{m}\mu$ であり、光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。これらの試料を X 線回析及び化学分析により組成を解析したところ、全て $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ の混合物結晶であり、 B_2O_3 の添加量により Li_2O と B_2O_3 の組成は、モル比で、 $2 < \text{B}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} \leq 3$ の範囲であった。

[実施例 3]

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末 5 部と B_2O_3 粉末 1 部と CuO を Cu/C について $0.02\text{wt}\%$ となる量とさらに Ag_2O を Ag/C についてそれぞれ $0.002\text{wt}\%$, $0.02\text{wt}\%$, $0.1\text{wt}\%$, $1.2\text{wt}\%$ になる量を添加して、実施例 1 と同様にして得られた結晶のグロー曲線を第 4 図に示す。Ag を加えることによって 186°C の感度が高くなっているが、いずれも線量計として十分使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第 5 図(A)に示す。主たる発光は、 $368\text{m}\mu$

7 ページ
m μ 及び 268m μ であり、これらはいずれも光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

[実施例 4]

Li₂O·2B₂O₃ 粉末 5% と B₂O₃ 粉末 1% に対して Ag₂O を Ag について 0.02wt% になる量とさらに CuO を Cu についてそれぞれ 0.002wt%, 0.02wt%, 0.2wt%, 1.0wt% になる量を添加して、実施例 1 と同様にして得られた結晶のグロー曲線を第 6 図に示す。Cu を 0.02wt% 添加すると感度が高くなっている。他の濃度の場合、感度は少し低下するが、いずれも十分線量計として使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルと第 6 図(B)に示す。主たる発光は 368m μ にあり光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

[実施例 5]

Li₂O·2B₂O₃ 粉末 5% と CuO を Cu について 0.02wt% になる量と Ag₂O を Ag について 0.02wt% になる量と B₂O₃ 粉末をそれぞれ、0.01%, 0.1%, 1% 2% を添加し、実施例 1 と同様にして得られた結

9 ページ
のを得ることができ、放射線検出感度限界として、10mR を達成することができた。これは従来より知られたフィルムバッジの感度限界も凌駕するものであり、放射線個人被曝管理等の応用に十分に適用できるものである。

4、図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の〔実施例 1〕の熱ルミネッセンス材料のグロー曲線図、第 2 図(A), (B)はそれ本発明の〔実施例 1〕; [実施例 2] の熱ルミネッセンススペクトル図、第 3 図は本発明の〔実施例 2〕のグロー曲線図、第 4 図は本発明の〔実施例 3〕のグロー曲線図、第 5 図(A), (B)はそれ本発明の〔実施例 3〕, [実施例 4] の熱ルミネッセンススペクトル図、第 6 図は本発明の〔実施例 4〕のグロー曲線図、第 7 図は本発明の〔実施例 5〕のグロー曲線図、第 8 図は本発明の熱ルミネッセンス材料の γ 線量に対する応答性を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾 敏男 ほか 1 名

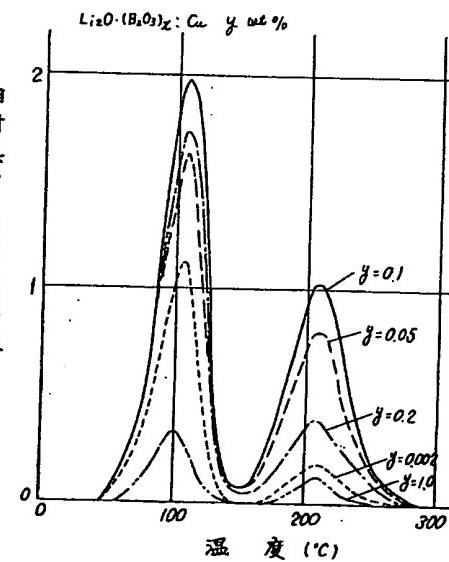
特開昭54-47883(3)
品のグロー曲線を第 7 図に示す。B₂O₃ 1% を添加すると 185°C の感度が高くなっている。他の添加量の場合、感度は少し低下するが、いずれも線量計として使用し得るものである。

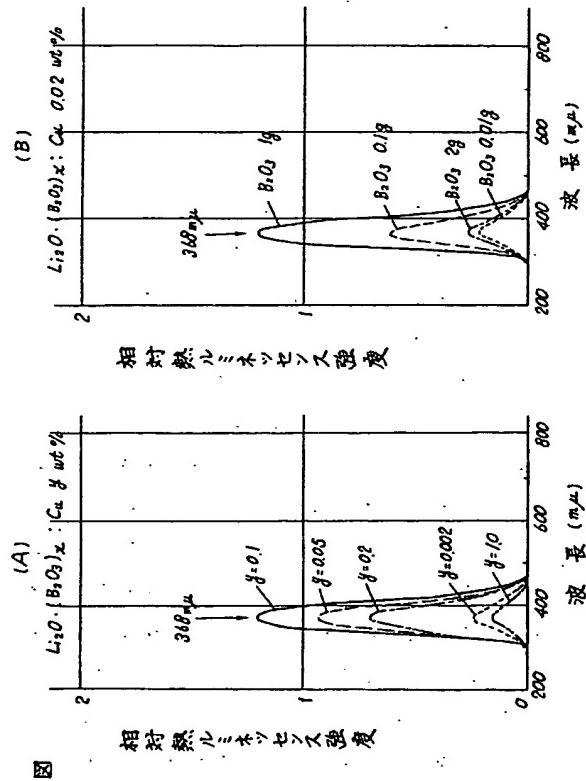
また、実施例 1 において、Cu 濃度を 0.1wt% とした TLD 融光体及び実施例 3 において、Cu 濃度及び Ag 濃度をそれぞれ 0.02wt% とした TLD 融光体の γ 線に対する応答の直線性を第 8 図に示している。直線応答範囲はそれぞれ 10mR から 300mR までである。図には、従来より知られた Li₂O·2B₂O₃ : Mn, Li₂O·2B₂O₃ : Ag の直線性について併記しているが、当該融光体はこれらに対して、約 2~4 倍の感度を有している。

本発明にかかる TLD 融光体により熱ルミネッセンス発光スペクトルとして、368m μ にピークを有するものを得ることができ、一般の光電子増倍管の最適受光感度域であるところの 300m μ ~ 500m μ の波長範囲に入れることができた。

また、放射線感度として、従来の Li₂O·2B₂O₃ : Mn の 4 倍以上、Li₂O·2B₂O₃ : Ag の 2 倍以上の

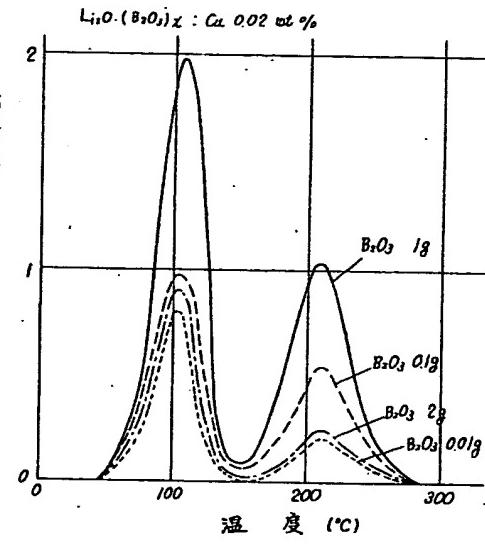
第 1 図



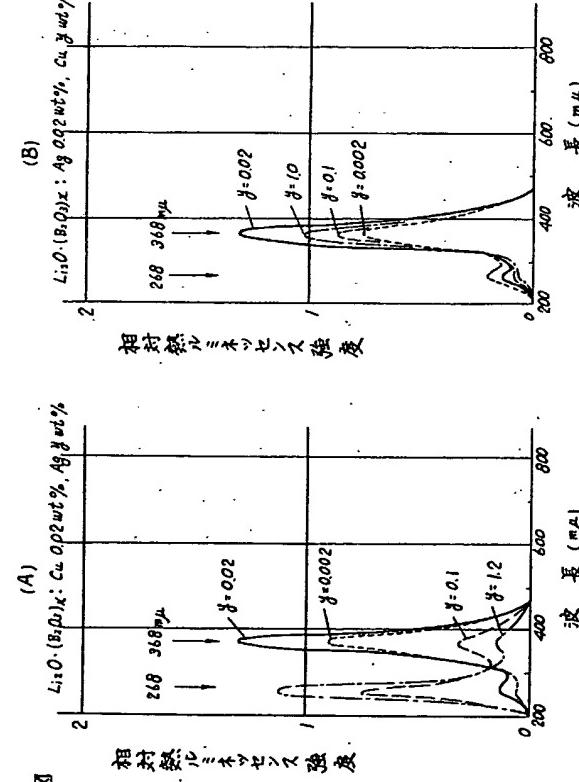
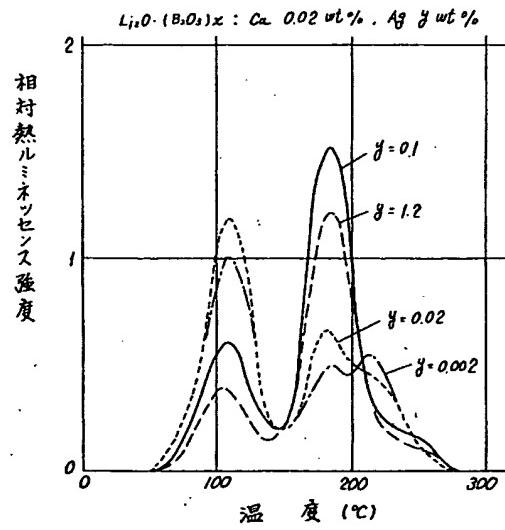


第2図

第3図

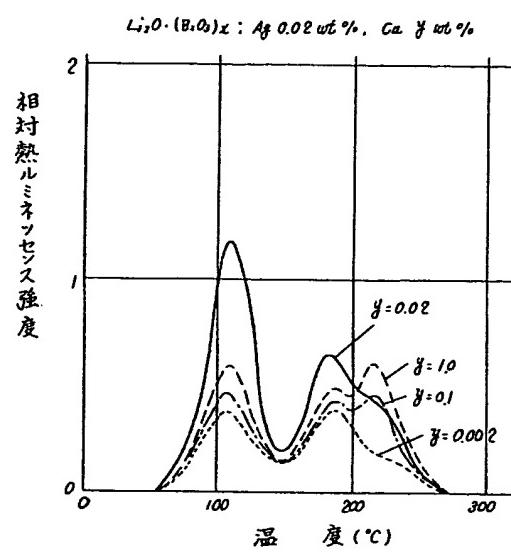


第4図

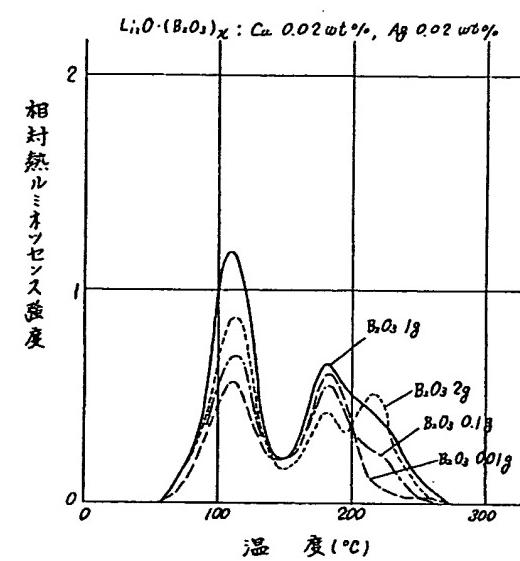


第5図

第 6 図



第 7 図



第 8 図

